

WPI Acc No: 1985-112789/198519

Polyether polyester block copolymers of improved mouldability - prepd. by
copolymerising acid, 1,4-butane diol and poly(tetramethylene oxide)
glycol

Patent Assignee: TORAY IND INC (TORA)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 60053531	A	19850327	JP 83161969	A	19830905	198519 B

Priority Applications (No Type Date): JP 83161969 A 19830905

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 60053531	A	6		

Abstract (Basic): JP 60053531 A

Block copolymers are prepd. by copolymerising (1) dicarboxylic acid component comprising mainly terephthalic acid or its ester-forming derivs., (2) short chain diol component comprising mainly ~~1,4-butanediol or its ester-forming derivs. and (3) poly(tetramethylene~~ oxide) glycol having a number average mol. wt. (x) and the mol. wt. distribution dispersion value (y) as long chain diol component under the condition that the copolymers contain z wt.% (3) and have a soln. viscosity of η_{sp}/C , all of which are defined below. (y is the ratio of viscosity average mol. wt., M_v to x; $M_v = \text{anti log } (0.493 \log u + 3.0646)$; u is the melt viscosity in poises at 40 deg.C).

Prefd. polyester comprising short chain ester hard segment is polybutylene terephthalate of high crystallisation velocity, excellent mouldability, balanced rubber elasticity, mechanical properties, heat resistance and chemical resistance.

ADVANTAGE - The elastomers have improved mouldability, rubber properties and flexibility at low temp.

O/O

Derwent Class: A23

International Patent Class (Additional): C08G-063/66

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑪ 公開特許公報(A)

昭60-53531

⑫ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和60年(1985)3月27日

C 08 G 63/66

6537-4J

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑭ 発明の名称 改質ポリエーテルエステルブロック共重合体

⑮ 特 願 昭58-161969

⑯ 出 願 昭58(1983)9月5日

⑰ 発 明 者 田 中 千 秋 名古屋市港区大江町9番地の1 東レ株式会社名古屋事業
所場内⑱ 発 明 者 石 井 博 光 名古屋市港区大江町9番地の1 東レ株式会社名古屋事業
所場内⑲ 発 明 者 山 本 善 行 名古屋市港区大江町9番地の1 東レ株式会社名古屋事業
所場内

⑳ 出 願 人 東 レ 株 式 会 社 東京都中央区日本橋室町2丁目2番地

明 細 書

1. 発明の名称

改質ポリエーテルエステルブロック共重合体

2. 特許請求の範囲

(1) テレフタル酸もしくはそのエステル形成性
誘導体を主たるジカルボン酸成分とし、(2) 1,4-ブタンジオールもしくはそのエステ
ル形成性誘導体を主たる短鎖ジオール成分と
し、(3) 数平均分子量が(x)、分子量分布分散値が(y)
のポリ(テトラメチレンオキシド)グリコー
ルを長鎖ジオール成分として共重合してなる
ポリエーテルエステルブロック共重合体であ
り、かつ該ポリ(テトラメチレンオキシド)
グリコール単位含有量(重量%)と全共重
合体の溶液粘度 η_{sp}/C が下式を満足するよう
に共重合されていることを特徴とする改質ポ
リエーテルエステルブロック共重合体:

$$8.0 \geq z \geq \frac{x}{1.0} (y \sim 1.7)$$

$$1.95 \geq y > 1.70$$

$$1.500 > x > 1.200$$

$$\eta_{sp}/C \geq 0.90 + 0.015z$$

なおyは次式により規定される粘度平均分
子量 \bar{M}_v と数平均分子量xの比である。

$$\bar{M}_v = \text{anti log} (0.493 \log \mu + 3.0646)$$

ここで μ は40℃における溶液粘度をポア
ズで示したものである。

3. 発明の詳細な説明

本発明は成形性、ゴム特性および低温におけ
る柔軟性の改良されたポリエーテルエラストマ
に関する。さらに詳しくは特定の数平均分子量、
分子量分布をもつポリ(テトラメチレンオキシ
ド)グリコールが特定の共重合範囲で共重合さ
れ、かつ一定の粘度以上に高重合度化させるこ
とによつて得た、成形性、ゴム特性および低温
における柔軟性の改良されたポリエーテルエス
テルブロック共重合体に関するものである。ポリブチレンテレフタレートの主たるハード
セグメントとし、ポリ(テトラメチレンオキシ

ド)グリコールをソフトセグメントとするポリエーテルエステルブロック共重合体は柔軟性、弾性的性質、機械的強度、耐油耐薬品性、耐熱性などの優れた性質とともに熱可塑性であるため、プラスチックの加工技術と同様に成形するという利点が生かされて、ゴムや柔軟プラスチックの分野に使用されるようになった。特にポリエーテルエステルセグメントの含有量はおよそ15~50重量%の領域のものが一般的に用いられており、ポリブタレンテレフタレートハードセグメントの高結晶性、高強度という特徴を生かすためにポリエーテル含有量は少量成分に抑えられている。このポリエーテルエステルにあつてはソフトセグメントとして一般に数平均分子量1,000のポリ(テトラメチレンオキシド)グリコールが使用されてきた。この理由は主にポリ(テトラメチレンオキシド)グリコールのポリブタレンテレフタレートハードセグメントとの相溶性がポリ(テトラメチレンオキシド)グリコールの分子量と強い相関をも

つため高分子量域、たとえば数平均分子量が約1,500以上のものではポリ(テトラメチレンオキシド)グリコールの凝集相を形成して粗大な相分離を形成し、劣った物理的性質しか保有しえない、熔融ポリマの流動性が悪いことなどにある。これらの現象については、たとえば特開昭48-31795号公報にも示されており、ポリ(テトラメチレンオキシド)グリコールの数平均分子量が大きくなるほど粗大な相分離を形成し、均質な共重合体を得られにくくなり、また数平均分子量2,000では約50重量%以上のポリ(テトラメチレンオキシド)グリコール含量にならなければ均質な熔融重合体を得られないことが明らかにされている。粗大な相分離が形成されるとあたかも重相溶の2成分系ブレンドのようにバラス効果が大きく、ドロレゾナンスのため重合槽から吐出してガフト化する際に多大の困難を伴い、さらに押出成形時の吐出しらが起こり易く、良好な成形品が得られにくいなどの問題が発生する。ポリエーテルエステル

ブロック共重合体中のポリ(テトラメチレンオキシド)グリコールの分子量が高くなるにつれて共重合体の熱的性質、たとえば融点や結晶化特性、それに伴う高温機械特性、射出成形性などが改良されるのに、現実には上記したとき理由によりポリ(テトラメチレンオキシド)グリコールとしては数平均分子量約1,000のものが仕方なく用いられている。

本発明者らはポリ(テトラメチレンオキシド)グリコールの数平均分子量と分子量分布がポリエーテルエステルブロック共重合体の構造、特に相分離組織と物性におよぼす影響に種々検討を加え、狭い分子量分布を有するポリ(テトラメチレンオキシド)グリコールを用いれば数平均分子量が約1,300~2,500の高分子領域のものでも粗大な相分離の形成がなく(溶融時は透明)、流動性、熱的性質、ゴム弾性の改良されたブロック共重合体とすることが可能であることを見出し特許出願した(特開昭54-158497号公報)。該発明出願の中で本発明者らはポリ(テ

トラメチレンオキシド)グリコールの分子量分布分散値を1.70未満に規定すればポリ(テトラメチレンオキシド)グリコールの数平均分子量が約2,000付近の高いものを、少ない共重合比率で用いても粗大相分離を形成することなく改良された特性のポリエーテルエステルアミドブロック共重合体を得られることを述べた。

ところで、ポリ(テトラメチレンオキシド)グリコールを高分子量で、かつ分子量分布を狭くすることは工業的には決して容易なことではない。それはポリ(テトラメチレンオキシド)グリコールの重合の際の反応率を低くし、かつ特殊な高活性触媒を用いるとか、生成ポリマの分別によつて分布を狭くするなどの操作が必要なためである。また高分子量のポリ(テトラメチレンオキシド)グリコールは分子量分布を相当狭いものとしないうえに低結晶化の問題が生じる。従つてもう少し分子量分布が広いものでも特定の数平均分子量のものを特定の共重合比率で用いた場合には成形性、ゴム特性および低

温における柔軟性が改善され、かつ経水性をも兼ね備えたポリマ設計が可能になることを見出しここに本発明に到達した。

すなわち本発明は、

- (1) テレフタル酸もしくはそのエステル形成性誘導体を主たるジカルボン酸成分とし、
- (2) 1,4-ブタンジオールもしくはそのエステル形成性誘導体を主たる短鎖ジオール成分とし、
- (3) 数平均分子量が(x)、分子量分布分散度が(y)のポリ(テトラメチレンオキシド)グリコールを長鎖ジオール成分として共重合してなるポリエーテルエステルブロック共重合体であり、かつ該ポリ(テトラメチレンオキシド)グリコール単位含有量(重量%)と全共重合体の溶液粘度 η_{sp}/C が下式を満足するように共重合されていることを特徴とする収容ポリエーテルエステルブロック共重合体を提供する。

$$80 \geq x \geq 10 \times (y-1.7)$$

$$1.95 \geq y > 1.70$$

$$1500 > x > 1200$$

$$\eta_{sp}/C \geq 0.90 + 0.015x$$

なおyは次式により規定される粘度平均分子量 \bar{M}_v と数平均分子量xの比である。

$$\bar{M}_v = \text{anti log } (0.493 \log \mu + 3.0646)$$

ここで μ は40℃における熔融粘度をポアズで示したものである。

上記ポリエーテルエステルのうち、短鎖エステルハードセグメントを構成するポリエステルは、テレフタル酸と1,4-ブタンジオールを必須成分とするポリブチレンテレフタレート、もしくは、さらにその他のジカルボン酸および/もしくは他のジオール共重合体から誘導されるものであつて、ブチレンテレフタレート単位が50モル%以上からなるものである。テレフタル酸以外の共重合可能なジカルボン酸としては、イソフタル酸、フタル酸、ナフタレン-2,6-ジカルボン酸、ナフタレン-2,7-ジカルボン

酸、ジフェニル-4,4'-ジカルボン酸、ジフェノキシエタンジカルボン酸、5-スルホイソフタル酸ナトリウム等のとき芳香族ジカルボン酸、1,4-シクロヘキサジカルボン酸のとき脂環族ジカルボン酸、コハク酸、シユウ酸、アジピン酸、セバシン酸、ドデカンジ酸、ダイマー酸のとき脂肪族ジカルボン酸等を挙げることができる。もちろんジカルボン酸のエステル形成性誘導体たとえば低級アルキルエステル、アリールエステル、炭酸エステルさらには酸ハロゲン化物なども同時に用い得る。また、1,4-ブタンジオール以外のジオール成分としては、たとえばエチレングリコール、トリメチレングリコール、ペンタメチレングリコール、ヘキサメチレングリコール、ネオペンチルグリコール、デカメチレングリコールなどの脂肪族ジオール、1,1-シクロヘキサジメタノール、1,4-シクロヘキサジメタノール、トリシクロデカンジメタノールのとき脂環族ジオール、キシレングリコール、ビス(p-ヒドロキシ)ジフ

エニル、ビス(p-ヒドロキシフェニル)プロパン、2,2-ビス[4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル]プロパン、ビス[4-(2-ヒドロキシ)フェニル]スルホン、1,1-ビス[4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル]シクロヘキサンなどの芳香族基を含むジオールなどが挙げられる。かかるジオールもエステル形成性誘導体たとえばアセチル体、アルカリ金属塩などの形で用い得る。

ポリブチレンテレフタレート単位がハードポリエステル単位として好ましい理由は結晶化速度が大きく成形性が優れることが最も大きい。その他ポリエーテルエステルエラストマーとしてもゴム弾性、機械的性質、耐熱性、耐化学薬品性などがバランスよく備わっていることによる。

本発明のポリエーテルエステルのソフトセグメントを形成するポリエーテルは数平均分子量(x)が1,200~1,500であり、かつ分子量分布が下記式(1)によつて示される範囲のポリ(テトラ

メチレンオキシド)グリコールである。

$$\text{分子量分布分散値: } y = \frac{\bar{M}_v}{\bar{M}_n}$$

$$1.70 < y < 1.95 \quad (1)$$

(ただし \bar{M}_n は数平均分子量、 \bar{M}_v は次式により規定される粘度平均分子量である。

$$\bar{M}_v = \text{anti log}(0.493 \log \mu + 3.0646)$$

ここで μ は 40℃における溶液粘度をポアズで示したものである。)

またポリ(テトラメチレンオキシド)グリコール単位の全共重合体中に占める重量比率(z%)には次式(2)の制限が加えられねばならない。

$$\frac{x}{1.0}(y-1.7) \leq z \leq 8.0 \quad (2)$$

すなわちポリ(テトラメチレンオキシド)グリコールの分子量分布(y)と数平均分子量(x)によりポリ(テトラメチレンオキシド)グリコールの共重合可能な下限が変化し決定される。ポリ(テトラメチレンオキシド)グリコール共重

合比率の上限は本発明の効果の明確に発揮される範囲をもつて決定される。

本発明を有効に達成するにはもう一つの重要な規定が存在する。ポリエーテルエステルブロック共重合体の重合度の関数である溶液粘度 η_{sp}/C が次式(3)で規定される粘度以上に高められていることが必要である。さもなくばポリエーテルエステルブロック共重合体は粗大相分離の傾向を生じ、成形方法、条件、溶液滞留などにより好ましくない物性低下につながるからである。

$$\eta_{sp}/C \geq 0.90 + 0.015z \quad (3)$$

前記各成分よりなるポリエーテルエステルブロック共重合体は公知の重合方法で製造される。

また、ジカルボン酸やグリコールの一部としてポリカルボン酸や多官能ヒドロキシ化合物、オキシ酸などが共重合されていてもよい。多官能成分は高粘度化成分として有効に作用し、その共重合しうる範囲は3モル%以下である。か

かる多官能成分として用いることができるものにはトリメリット酸、トリメシン酸、ピロメリット酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸、ブタンテトラカルボン酸、グリセリン、ペンタエリスリトールおよびそれらのエステル、酸無水物などを挙げることができる。

本発明のポリエーテルエステルブロック共重合体には重合時もしくは重合後成形前に酸化防止剤、熱分解防止剤、紫外線吸収剤などの耐熱耐光性の安定剤を含有させることができる。

また本発明のポリエーテルエステルブロック共重合体には耐加水分解改良剤、着色剤(顔料、染料)、帯電防止剤、導電剤、金属剤、補強材、充填剤、増粘剤、核剤、離型剤、可塑剤、接着助剤、粘着剤などを任意に含有せしめることができる。

以下実施例によつて本発明を説明する。

なお実施例中「部」または「%」で表示したものは全て重量比率で表わしたものである。また本文中および例中に示す還元比粘度はオルトクロ

ロフェノール中30℃、0.5%濃度の条件で測定した値である。

実施例 1

ジメチルテレフタレート 2,208部、分子量分布分散値 $y=1.85$ で数平均分子量 $x=1,300$ のポリ(テトラメチレンオキシド)グリコール 1,300部および1,4-ブタンジオール 1,682部をチタンテトラブトキシド触媒 0.05%(対ポリマ)、イルガノックス 1010(ヒンダードフェノール系酸化防止剤) 0.2%(対ポリマ)と共にヘリカルリボン攪拌器を備えた反応容器に仕込み、210℃で2時間加熱して現液メタノール風の95%のメタノールを系外に留去した。245℃に昇置し、次いで5.0分をかけて系内の圧力を0.2mmHg以下の減圧とし、その条件下で2時間10分重合を行なわせたところ透明な粘稠重合体を得られた。水中に約3mmφのガットとして吐出し、引取機を経てカツティングし、ペレット化した。このポリエーテルエステル(A)の融点は212℃、 η_{sp}/C は1.50であつた。ガットとして引取る

膜には全く問題なくスムーズに引取ることができ、水中で直ちに白化して粘着性もなかった。またこのポリマ(A)から射出成形によりアイゾット衝撃片を作製し、低温でのノッチ付アイゾット値を測定した。-30℃までN.B.(非破壊)であり、-40℃でも20 $\text{kg}\cdot\text{cm}/\text{cm}$ であった。

比較例 1

実施例 1 において分子量分布分散値(y)が 2.01 のポリ(テトラメチレンオキシド)グリコール 1,300 を用いた他は同様の条件で重合した。この時減圧開始約 20 分後 30 mmHg 付近で既に白濁を開始し、乳白色パール状の溶融体となった。このポリエーテルエステル(B)は重合減圧部からガットとして吐出する際ドローレゾナンスのために安定な引取りが困難であった。このポリマ(B)の特性は次の通りであり(A)に比較して低温耐衝撃性が劣っていた。

融 点 213℃

η_{sp}/C 1.48

アイゾット衝撃強さ ($\text{kg}\cdot\text{cm}/\text{cm}$)

-10℃ N.B.

-20℃ 25

-30℃ 12

実施例 2 および比較例 2

分子量分布分散値 $y=1.75$ のポリ(テトラメチレンオキシド)グリコール-1,300 を 15% の共重合比率となるように用いた以外は実施例 1 と同様の重合方法でポリエーテルエステル(C)を重合した。重合中全く相分離を形成せず透明な溶融体が得られた。これをガットとして水中に吐出すると直ちに白化(結晶化)し、スムーズに引取り、ペレタイズが行なえた。このポリマ(C)の融点は 221℃、 η_{sp}/C は 1.18 であった。

比較のために実施例 1 で用いたポリ(テトラメチレンオキシド)グリコール-1,300 ($y=1.85$) を 15% の共重合比率となるようにして重合に供したところ、溶融重合中に粗大相分離を形成し乳白色のパール状溶融体となった。このポリエーテルエステル(D)は融点 221℃、 $\eta_{sp}/C=1.22$

とポリマ(C)と変わりなかつたがガットとして引取る際バラス効果が大きく、またドローレゾナンスにより安定な引取りが困難であった。このガットは延伸するとフィブリル化した。

実施例 3、4 および比較例 3~5

表 1 に掲げた特性値のポリ(テトラメチレンオキシド)グリコールを用い実施例 1 と同様の重合条件でポリブチレンテレフタレートとのブロック共重合体を調製した。得られたポリマの特性を表 1 に併記する。

表 1

	ポリ (テトラメチレンオキシド) グリコール			粗大相分離 の有無	η_{sp}/C	射出成形性	- 3 0 °C における特性	
	x	y	z (%)				アイソット衝撃 ($kg \cdot cm/cm$)	引張弾性率 (kg/cm)
実施例 3	1,450	1.82	40	無	1.81	良 好	N. B.	4,500
" 4	"	"	20	"	1.25	"	—	—
比較例 3	1,000	1.80	40	無	1.74	やや不良	31	7,200
" 4	1,450	2.15	"	有	1.83	"	26	8,100
" 5	"	1.82	20	有 [※]	0.80	良 好	—	—

※重合終了直後はほぼ透明で均質であるが、
260℃で20分間滯留させると白濁する。